DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011693724
WPI Acc No: 1998-110634/199810
XRAM Acc No: C98-036479

Improved tribiological behaviour of titanium or titanium alloy articles - comprises gaseous oxidation producing adherent surface compound layer having rutile structure

Patent Assignee: UNIV BIRMINGHAM (UNBI)
Inventor: BELL T; BLOYCE A; DONG H; MORTON P H

Number of Countries: 021 Number of Patents: 007
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9802595	A1	19980122	WO 97GB1902	A	19970714	199810 B
EP 925381	A1	19990630	EP 97931924	A	19970714	199930
			WO 97GB1902	A	19970714	
JP 2000514507	W	20001031	WO 97GB1902	A	19970714	200059
			JP 98505746	A	19970714	
US 6210807	B1	20010403	WO 97GB1902	A	19970714	200120
			US 99214874	A	19990913	
EP 925381	B1	20011219	EP 97931924	A	19970714	200206
			WO 97GB1902	A	19970714	
DE 69709375	E	20020131	DE 609375	A	19970714	200216
			EP 97931924	A	19970714	
			WO 97GB1902	A	19970714	
ES 2169405	T3	20020701	EP 97931924	A	19970714	200253

Priority Applications (No Type Date): GB 9614967 A 19960717
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9802595	A1	E	22	C23C-008/10	
Designated States (National): CA JP US					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
EP 925381	A1	E		C23C-008/10	Based on patent WO 9802595
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					
JP 2000514507	W		22	C23C-008/10	Based on patent WO 9802595
US 6210807	B1			B32B-009/00	Based on patent WO 9802595
EP 925381	B1	E		C23C-008/10	Based on patent WO 9802595
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					
DE 69709375	E			C23C-008/10	Based on patent EP 925381
					Based on patent WO 9802595
ES 2169405	T3			C23C-008/10	Based on patent EP 925381

Abstract (Basic): WO 9802595 A

A process for improving the tribiological behaviour of a titanium or titanium alloy article comprises gaseous oxidation of the article at temperature in range of 500-725 deg. C for 0.1-100 hours, whereby the temperature and time are selected such as to produce an adherent surface compound layer containing at least 50 wt.% Titanium oxides having a rutile structure and a thickness of 0.2-2 mu on a solid solution-strengthened diffusion zone where the diffusing element is oxygen and the diffusion zone has a depth of 5-50 mu .

BEST AVAILABLE COPY

USE - For the surface treatment of Ti and Ti alloys for the purpose of improving tribiological properties.

ADVANTAGE - Can produce titanium which is suitable for use in a wide variety of applications.

Dwg.0/8

Title Terms: IMPROVE; BEHAVE; TITANIUM; TITANIUM; ALLOY; ARTICLE; COMPRISE; GAS; OXIDATION; PRODUCE; ADHERE; SURFACE; COMPOUND; LAYER; RUTILE; STRUCTURE

Derwent Class: M13; M26; P73

International Patent Class (Main): B32B-009/00; C23C-008/10

International Patent Class (Additional): B32B-015/04; C23C-008/12

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): M13-D03B; M26-B06

Derwent Registry Numbers: 1779-U; 1966-U

?

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

(12) Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 925 381 B1

(10) DE 697 09 375 T 2

(51) Int. Cl.[7]: C 23 C 8/10
C 23 C 8/12

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 09 375.1
(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/GB97/01902
(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 931 924.1
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/02595
(86) PCT-Anmeldetag: 14. 7. 1997
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: 22. 1. 1998
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 30. 6. 1999
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 19. 12. 2001
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 8. 8. 2002

(30) Unionspriorität:
9614967 17. 07. 1996 GB

(73) Patentinhaber:
The University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, GB

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:
DONG, Hanshan, Birmingham B31 2UY, GB; BLOYCE, Andrew, Bromsgrove, Worcestershire B60 3QQ, GB; MORTON, Peter Harlow, Knowle, West Midlands, GB; BELL, Thomas, Blundellsands, Merseyside L23 6SX, GB

(54) OBERFLÄCHENOXIDATION VON WERKSTÜCKEN AUS TITAN ODER EINER TITANLEGIERUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 09 375 T 2

DE 697 09 375 T 2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren für die Oberflächenbehandlung von Titan und Titanlegierungen mit dem Ziel, deren tribologischen Eigenschaften zu verbessern, und betrifft außerdem oberflächenbehandeltes Titan und oberflächenbehandelte Titanlegierungen, die verbesserte tribologische Eigenschaften aufweisen, sowie Anwendungen für dieses oberflächenbehandelte Titan und oberflächenbehandelten Titanlegierungen.

Im Laufe der vergangenen 40 Jahre hat es zahlreiche Untersuchungen über den Einfluss der Oberflächenbehandlung von Titan und Titanlegierungen auf die Oberflächenhärte gegeben. Ein großer Teil der Arbeit war auf die Untersuchung der Oxidation von Titan und seiner Legierungen gerichtet, die bei der Oberflächenbehandlung von Titan und seinen Legierungen in verschiedenen gasförmigen Umgebungen allgemein als ein Problem angesehen wird. Geringe Beachtung hat die vorsätzlich herbeigeführte Oxidation von Titanlegierungen zur Verwendung als eine tribologische Oberflächenbehandlung gefunden. Untersuchungen sind seit langer Zeit in verschiedenen Fachzeitschriften veröffentlicht worden. So hat H.W. Worner in "Surface Hardening of Titanium", The Australasian Engineer, November 1950, S. 52 bis 55, beobachtet, dass beim Erhitzen von handelsreinem Titan im Bereich von 850° bis 1000°C in Luft bei einem Druck zwischen 10^{-3} mmHg und 10^{-2} mmHg die Oberfläche wirksam gehärtet wird. Allerdings wurde von R.W. Hanzel in "Surface Hardening Processes for Titanium and ist Alloys", Metal Progress, März 1954, S. 89 bis 96, die kommerzielle Nutzbarkeit mit Vorbehalt aufgenommen, da bei einer ausreichend hohen Temperatur zum Erzielen einer merklichen Härtungswirkung eine erhebliche Menge von Zunder gebildet wird und auch die Ermüdungsfestigkeit vermindert wird. Am anderen Ende der Temperaturskala wurde danach gezeigt, dass der Reibungskoeffizient von handelsreinem Titan erheblich abnimmt, wenn es in Luft bei 350°C für 17 Stunden erhitzt wird, wobei außerdem gezeigt wurde, dass der Reibungskoeffizient der oxidierten Oberfläche von Titan nach der Entfernung spröder Verbindungsschichten gering bleibt (siehe E.S. Machlin et al., Journal of Applied Physics, Bd. 25, 1954, Seiten 576 bis 581; und W.R. Yankee, "Influence of Oxygen and Nitrogen in Solution in Alpha Titanium on the Friction Coefficient of Copper on Titanium", Transactions AIME, September 1954, S. 989 bis 990). Allerdings ist eine solche Prozedur kostenaufwendig, da sie den zusätzlichen Schritt der Entfernung dieser spröden Schichten erfordert.

Angesichts der Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der erheblichen Zunderbildung von Titanlegierungen beim Erhitzen in Luft ist die Möglichkeit eines kontrollierten Oxidierens in schmelzflüssigen Salzen untersucht worden. Wenn Titan-Proben in Salzbädern aus Lithiumcarbonat bei Temperaturen zwischen 600° und 900°C für 2 bis 4 Stunden erhitzt werden, sollen zufriedenstellende Schichten erzeugt werden. Die Methode ist für die Herstellung von Chargen von Titan-Kolben nach der Offenbarung von E. Mitchell et al. in "Surface Treatments for Improving the Wear Resistance and Friction Properties of Titanium and its Alloys", Journal of the Institute of Metals, Bd. 93, 1964/65, S. 381 bis 386, untersucht worden. Auch die JP-A-56-146875 (Patent Abstracts of Japan, Bd. 6, Nr. 24 (C-91), 12. Februar, 1982) offenbart die Erzeugung von stabilem Titanoxid auf einem Material aus Titan, indem das Material in Magnesiumoxid oder Aluminiumoxid eingebettet und in Luft bei 550° bis 850°C erhitzt wird.

Der sogenannte "Tifran"-Prozess (siehe A. Goucher et al., "Nouvelles Possibilites de Frottement des Alliages de Titane: Le Tifran", Entropie, Nr. 63, 1975, S. 36-41) ist angewendet worden, um Ti-6Al-4V zu behandeln und umfasst die Gasphasenoxidation der Titanlegierung bei 750°C für 10 Stunden, um eine Einsatzschichttiefe von etwa 50 Mikrometer zu erzeugen. Von dem Prozess wird berichtet, dass er zu einer

Oberflächenschicht mit einer Titanoxid-Grundschicht und einer Diffusionszone führt. Allerdings erzeugen diese Prozessparameter eine poröse, schwach haftende Oxidschicht und ziehen die Gefahr nach sich, dass Bauteile mit komplizierter Geometrie verzogen werden. In einer anderen Form des "Tifran"-Prozesses wird die Titanlegierung bei 630°C für 3 Stunden oxidiert. Allerdings wird damit eine Titandioxid-Schicht mit vernachlässigbarer Dicke erzeugt.

R.M. Streicher et al., "New Surface Modification for Ti-6Al-7Nb Alloy: Oxygen Diffusion Hardening (ODH)", Biomaterials, Bd. 12, 1991, S. 125-129, offenbaren ein abgestuftes Sauerstoff-Diffusionshärten bis zu einer Tiefe von 50 Mikrometer mit einer maximalen Härte von 900 HV im Vergleich mit 360 HV für die unbehandelte Legierung. Von der ODH-behandelten Legierung wird beansprucht, dass sie über eine verbesserte Reibungs- und Verschleißbeständigkeit verfügt und in chirurgischen Prothesen verwendbar sein soll. Die Korrosionsbeständigkeit der ODH-behandelten Titanlegierung soll gleich der von handelsreinem Titan und der unbehandelten Legierung sein. Allerdings werden keine Parameter beschrieben, und die Mikrographien zeigen keine Bestätigung für eine TiO_2-Schicht einer Abmessung, wie sie die vorliegende Erfindung betrifft.

M. Mushiake et al., "Development of Titanium Alloy Valve Spring Retainers", SAE Technical Report Series No. 910428, 1991, S. 41 bis 49, offenbart eine Behandlung für eine verschleißbeständige Oberfläche auf der Grundlage der Oxidation in Luft, um Ventilfederteile zu schützen, die aus Ti-22V-4Al-β-Titanlegierungen gefertigt sind. Es soll sowohl im Vergleich zum Ionen-Nitridieren als auch im Gas-Einsatzhärten dem Bauteil unter Anwendung der Behandlung des Oxidationsprozesses eine bessere Verschleißbeständigkeit vermittelt werden. M. Mushiake et al. offenbaren, dass eine Oxidation bei 850°C für 30 Minuten derartigen Ventilfedertellern aus Titanlegierung eine bessere Verschleißbeständigkeit vermittelt als Stahltellern. Allerdings ist dieser Prozess nicht auf α- oder α + β-Legierungen anwendbar, da er den Großteil der Mikrostruktur verändert, die Eigenschaften verschlechtert und die Gefahr von Verzerrungsproblemen nach sich zieht, speziell bei Bauteilen mit komplexer Geometrie.

Die WO 95/09932 offenbart die Oxidation eines Titanlegierungs-Produktes zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften mit Hilfe einer Prozedur, die ein tiefes Oberflächenhärten bis zu einer Tiefe von mehr als 100 Mikrometer durch ein lokalisiertes Oberflächenumschmelzen ohne ein weiteres Legieren umfasst, gegebenenfalls Oberflächenbehandlung des tief oberflächengehärteten Materials, Oxidieren bis zu einer Tiefe von weniger als 100 Mikrometer (normalerweise weniger als 50 Mikrometer und vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20 Mikrometer), gefolgt von einer Modifikation der Restspannung durch Kugelstrahlen oder Wärmebehandlung. Mit der vorgenannten Behandlung werden die Rollkontakt-Ermüdungsfestigkeit und Abriebbeständigkeit verbessert. Die thermische Oxidation des Legierungsproduktes in Luft bei 600° bis 850°C erzeugt Schichten aus Oxid und oxidreichem Ti an der Oberfläche. In einem der speziellen Beispiele wird eine thermische Oxidation in einem Warmluftofen für 10 Stunden bei 650°C als Teil der vorstehend beschriebenen Bearbeitungsfolge ausgeführt, die zu einer sehr wesentlichen Verbesserung der Verschleißbeständigkeit im Vergleich zu vollständig unbehandeltem Material führt.

A.K. Mishra et al., ("Diffusion Hardening - A New Surface Hardening Process for Titanium Alloys", Surface Modification Technologies VII, The Institute of Materials, 1994, S. 453-471) bezieht sich in allgemeinen Formulierungen auf eine Prozedur zum Diffusionshärten einer Ti-13Nb-13Zr-Legierung, bei

der die Anwendung einer warenzeichenrechtlich geschützten Behandlung in einer Atmosphäre einbezogen ist, die atomaren Sauerstoff enthält, ohne jedoch irgendwelche Prozessdetails anzugeben. Die behandelten Proben sollen über eine Oberflächenschicht von 0,7 Mikrometer verfügen, die aus keramischen Oxiden zusammengesetzt ist, wie beispielsweise ZrO_2, TiO_2 und Nb_2O_5, und zwar mit einer Sauerstoff-Eindringtiefe von 2-3 Mikrometer und einer erhöhten Oberfläche und Abriebbeständigkeit.

Die US-A-5 372 660 offenbart ein Verfahren zum Erzeugen eines oberflächen- oder nahezu oberflächengehärteten Implantats, das aus einer Zirconium enthaltenden Titanlegierung geformt ist, und zwar durch Oxidationsdiffusionshärten bei einer Temperatur im wesentlichen im Bereich von 200° bis 1200°C und mehr bevorzugt zwischen etwa 200° und 700°C und am meisten bevorzugt etwa 500°C, für eine Zeitdauer, die benötigt wird, um die Legierung wirksam zu härten. In den "Beispielen" wird eine Zeitdauer von 6 Stunden bei einer Temperatur von 500°C offenbart. Das Oxidationsdiffusionshärten soll auch einen Mischoxid-Oberflächenfilm erzeugen, der Zirconiumdioxid enthält.

Die US-A-4 263 060 offenbart eine Prozedur zum Behandeln von Bauteilen, die aus Titan oder Titanlegierung gefertigt sind, indem ein Teil der Oxidschicht darauf entfernt wird und die Teile bei einer Temperatur von 450° bis 880°C in einer Atmosphäre behandelt werden, die eine kontrollierte Menge Sauerstoff in Bezug auf die Oberflächengröße der Teile enthält, um eine aus Titanoxiden bestehende Reiboberfläche zu erzeugen. Die "Beispiele" offenbaren die Anwendung einer Temperatur von 650°C für 8 Stunden, einer Temperatur von 600°C für 10 Stunden und einer Temperatur von 700°C für 15 Minuten bis zu 5 Stunden. Es wird außerdem offenbart, dass eine Behandlung bei 600°C für mehr als 12 1/2 Stunden zu einer pulvrigen Schicht führen würde.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine verbesserte Oxidationsbehandlung zu gewähren, die in der Handhabung einfach ist und die Titan oder Titanlegierungen erzeugen kann, die über verbesserte tribologische Eigenschaften derart verfügen, dass das behandelte Material zur Verwendung in einer relativ großen Vielzahl von Anwendungen geeignet ist.

Nach einem der Aspekte der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Verbessern des tribologischen Verhaltens eines Gegenstandes aus Titan oder Titanlegierung gewährt, umfassend Gasphasenoxidation des Gegenstandes bei einer Temperatur im Bereich von 580° bis 620°C für 50 bis 100 Stunden, wobei Temperatur und Dauer derart ausgewählt werden, dass eine haftende Oberflächenverbindungsschicht erzeugt wird, die mindestens 50 Gewichtsprozent Oxide des Titans mit Rutil-Strutkur enthält und eine Dicke von 0,2 bis 2 Mikrometer auf einer mischkristallverfestigten Diffusionszone hat, worin das diffundierende Element Sauerstoff ist und die Diffusionszone eine Tiefe von 5 bis 50 Mikrometer hat.

Es ist auch davon auszugehen, dass selbst dann, wenn die Behandlungsprozedur im Rahmen der vorstehend angegebenen Bereiche von Zeit und Temperatur liegt, nicht alle diese Kombinationen von Zeit und Temperatur die erforderliche Oberflächenverbindungsschicht und Sauerstoff-Diffusionszone erzeugen. Die Behandlung der Gasphasenoxidation kann für 60 bis 100 Stunden bei 580° bis 620°C ausgeführt werden. Beispielsweise kann eine solche Behandlung bei etwa 75 bis 100 Stunden (vorzugsweise etwa 75 Stunden) bei etwa 600°C ausgeführt werden.

Die Atmosphäre der Gasphasenoxidation kann eine Atmosphäre sein, die einen Sauerstoff-Partialdruck von 0,1 bis 1 aufweist. Dieses kann unter einem verminderten Druck oder unter normalem Atmosphärendruck erreicht werden. Bequemerweise ist die Gasatmosphäre Luft (Sauerstoffpartialdruck = 0,2).

Mehr bevorzugt hat die Oberflächenverbindungsschicht eine Dicke von 0,5 bis 2 Mikrometer.

Im Gegensatz zur WO 95/09932 sind Gegenstände, die nach der vorliegenden Erfindung oxidiert worden sind, gebrauchsfertig ohne irgendwelche zusätzliche Behandlungsschritte darauf.

Die Erfindung ist auf handelsreinen Güteklassen von Titan und Titanlegierungen (α-, $\alpha + \beta$- oder β-Legierungen) anwendbar. Zu den Titanlegierungen, die verwendet werden können, gehört Ti-6Al-4V. Aus Legierungen dieses Typs geformte Gegenstände, die nach der vorliegenden Erfindung oxidiert worden sind, schließen ein: Ventilfederteller zur Verwendung in Verbrennungsmotoren, z.B. für Automobile; Kugeln für Kugelventile; Scheiben und Ventilteller und Ventilsitze für Ventilklappen; Küchenutensilien für Haushalt und Technik, wie beispielsweise Kochtöpfe, Bratpfannen und Backbleche; sowie Drahtseile. Aus handelsreinen Qualitäten von nach der vorliegenden Erfindung oxidiertem Titan geformte Gegenstände schließen solche ein, wie sie vorstehend genannt wurden abgesehen von Automobil-Ventilfedertellern, für die Ti-6Al-4V besonders geeignet ist.

In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann der zu oxidierende Gegenstand einfach in einen kalten oder vorgewärmten Ofen gebracht und dem vorgeschriebenen thermischen Zyklus unterworfen werden, während eine oxidierende Gasatmosphäre in dem Ofen aufrecht erhalten wird, z.B. Luft. Nach der Behandlung kann der Gegenstand einer Ofenkühlung unterzogen werden und ist dann ohne irgendeine weitere Behandlung gebrauchsfertig.

Von den behandelten Gegenständen nimmt man an, dass sie zusätzlich dazu, dass sie über einen geringen Reibungskoeffizienten und gute Beständigkeit gegen Gleitreibungsverschleiß an Gegenflächen aus Metall oder Nichtmetall sowohl mit Schmiermittel als auch ohne Schmiermittel verfügen, speziell jedoch unter Bedingungen mit Schmiermittel, selbst mit H_2O als dem Schmiermittel gute "Anti-Hafteigenschaften" besitzen.

Bei bestimmten Anwendungen kann es wünschenswert sein, die resultierenden behandelten Gegenstände zur Verbesserung der Ermüdungseigenschaften einem an sich bekannten Arbeitsgang des Kugelstrahlens zu unterziehen.

In den beigefügten Zeichnungen zeigen:

Fig.1 bis 6 graphische Darstellungen der Eigenschaften von unbehandelten Prüfkörpern sowie nach der vorliegenden Erfindung behandelten Prüfkörpern und

Fig. 7 und 8 optischen Mikrographien von Prüfkörpern, die nach der vorliegenden Erfindung behandelt wurden.

Um die Vorteile der vorliegenden Erfindung zu demonstrieren, wurden Prüfkörper aus Titanlegierung, die aus Ti-6Al-4V erzeugt wurden, in einen kalten, Luft enthaltenden Ofen gegeben und für 100 Stunden bei 600°C erhitzt, gefolgt von einem Ofenkühlen. Die resultierenden Prüfkörper werden hierin nachfolgend als "TO-behandelte" Prüfkörper bezeichnet. Die TO-behandelten Prüfkörper hatten eine

Oberflächenverbindungsschicht, die eine Dicke von etwa 2 Mikrometer aufwies und die hauptsächlich aus TiO_2 mit Rutil-Struktur gebildet war. Unterhalb der dünnen Oberflächenverbindungsschicht gab es eine Sauerstoff-Diffusionszone, die eine gehärtete Schicht bildete, die sich bis zu einer Tiefe von etwa 15 Mikrometer erstreckte. Die Sauerstoffkonzentration dieser Diffusionszone nahm mit der Tiefe ab. Diese Merkmale des TO-behandelten Prüfkörpers werden anhand von Fig. 1 offensichtlich, die eine graphische Darstellung der Mikrohärte in Abhängigkeit von der Entfernung von der Oberfläche in Mikrometern ist, sowie anhand von Fig. 2, die eine graphische Darstellung des Gehalts an Titan und Sauerstoff in Gewichtsprozent bei verschiedenen Abständen von der Oberfläche in Mikrometer ist.

In Nano-Kerbschlagversuchen zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften der Oberflächenverbindungsschicht hatten die TO-behandelten Prüfkörper ein Härteverhältnis von 2,5, eine Elastische Erholung von 40,6 und ein E/H-Verhältnis von 13,8 im Vergleich zu einem Härteverhältnis von 1, einer Elastischen Erholung von 18,3% und einem E/H-Verhältnis von 26,9 für unbehandelte Prüfkörper. Das Härteverhältnis zeigt, dass die Oberflächenverbindungsschicht auf den TO-behandelten Prüfkörpern eine Härte von etwa 10.000 MPa (näherungsweise 1.000 HV) hat. Fig. 3 ist eine graphische Darstellung, bei der die Last in mN in Abhängigkeit von der Tiefe in nm für die TO-behandelten und unbehandelten Prüfkörper aufgetragen sind. Die Last/Tiefe-Hysteresekurven in der graphischen Darstellung von Fig. 3 zeigen, dass die Oxidschicht des TO-behandelten Prüfkörpers eine sehr viel flachere Eindringtiefe und eine größere Elastische Erholung im Vergleich zu dem unbehandelten Prüfkörper hat.

Die Werte der Röntgenbeugung zeigen, dass die Oberflächenverbindungsschicht weitgehend aus TiO_2-Rutil besteht.

Es wurden TO-behandelte und unbehandelte Prüfkörper Korrosionsprüfungen unterworfen. Fig. 4 zeigt Kurven der anodischen Polarisation für unbehandelte und TO-behandelte Ti-6Al-4V-Prüfkörper und ergibt, dass nach dem Durchlauf durch das Übergangspotential, die Korrosionsströme sowohl der TO-behandelten als auch der unbehandelten Prüfkörper zuerst rasch zunehmen und danach einen Passivierungszustand zeigen, bevor sie wieder stark ansteigen. Der TO-behandelte Prüfkörper hat einen geringeren Korrosionsstrom und ein positiveres Übergangspotential, was darauf hinweist, dass er zumindestens eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem unbehandelten Prüfkörper hat, was auf die dichte Oxidschicht zurückgeführt werden kann.

Fig. 5 zeigt Schreibspuren des Reibungskoeffizienten für TO-behandelte und unbehandelte Ti-6Al-4V-Prüfkörper an Aluminiumoxid-Kugeln sowohl unter den Bedingungen mit Schmieröl als auch unter den Bedingungen des Trockenverschleißes. Wie zu entnehmen ist, ist der Reibungskoeffizient des TO-behandelten Prüfkörpers verringert und stabiler als der des unbehandelten Materials und zwar sowohl unter den Bedingungen des Trockenverschleißes als auch mit Ölschmierung.

Fig. 6 zeigt die als Gewichtsverlust in Milligramm aufgetragene Verschleißbeständigkeit in Abhängigkeit von der Zeit in Gleit-Rollreibungsverschleißversuchen mit Schmiermittel. Die bei diesen Versuchen gemessenen Verschleißraten betrugen $1{,}67 \times 10^{-1}$, $9{,}7 \times 10^{-3}$ und $9{,}5 \times 10^{-4}$ mg/min für unbehandelte Ti-6Al-4V, ein EN19-Gegenstück, bzw. die TO-behandelte Ti-6Al-4V. Wie aus Fig. 6 zu entnehmen ist war die Verschleißrate des TO-behandelten Prüfkörpers im Vergleich zu dem unbehandelten Prüfkörper um

mehr als zwei Größenordnungen drastisch verringert und war sogar um einen Faktor von mehr als 10 niedriger als die von gehärtetem EN19-Stahl.

Fig. 7 ist eine optische Mikrographie eines Bruchquerschnittes eines TO-behandelten Prüfkörpers, der wie vorstehend behandelt wurde, wo die Oberflächenverbindungsschicht mit der Bezugsnummer 10 und das Substrat mit der Bezugsnummer 12 angegeben sind. Es ist zu entnehmen, dass keine Abschichtung zwischen der Oberflächenverbindungsschicht 10 und dem Substrat 12 aufgetreten ist, womit gezeigt wird, dass die Oberflächenverbindungsschicht fest haftend und dicht ist. Fig. 8 ist eine weitere optische Mikrographie, die die Dichte, Haftung und Gleichförmigkeit der Oberflächenverbindungsschicht 10 auf dem Substrat 12 des TO-behandelten Prüfkörpers zeigt.

In einer weiteren Reihe von Versuchen wurden Prüfstücke aus Ti-6Al-4V wie vorstehend beschrieben bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Zeiten entsprechend den Angaben in der nachfolgenden Tabelle TO-behandelt, in der auch die Dicken der Oxidschicht und die Diffusionszonentiefen angegeben sind, die aus diesen Behandlungen resultieren.

Tabelle

Vers. Nr.	Zeit (St.)	Temp. (°C)	Oxidschicht-Dicke (Mikrometer)	Diffusionszonen-Tiefe (Mikrometer)
1	50	600	1,4	10,6
2	100	600	2	14
3*	20	680	8	20
4*	8	700	6	15
5*	20	700	10	27
6*	48	700	15	45

(*-Versuch Nr. 3 bis 6 sind für Vergleichszwecke angegeben. In jedem dieser Versuche war die Oxidschicht porös und hatte somit eine unzureichende Festigkeit, um ausreichende tribologische Eigenschaften zu liefern).

In der vorstehenden Tabelle wurde die Diffusionszonentiefe bewertet, indem das Ansprechen auf ein Ätzen nach dem Polieren untersucht wurde. Der Übergang zwischen der Diffusionszone und dem darunter liegenden Hauptmaterial korreliert mit einem Härteabfall von etwa 10%, was ein erkennbares unterschiedliches Ansprechen auf Ätzen liefert.

In einer weiteren Reihe von Versuchen wurden kleine Prüfkörper für Ventilteller von Ventilklappen, die unlegiertem Titan vergossen wurden, entsprechend der vorstehenden Beschreibung bei oberhalb von 600°C für 50, 75 bzw. 100 Stunden TO-behandelt. Ein Verschleißversuch unter Belastung gegen TO-behandelte Prüfkörper und einen unbehandelten Prüfkörper zeigten, dass alle TO-behandelten Proben über ein erhöhtes Lastaufnahmevermögen verfügten, wobei jedoch die für 75 Stunden behandelte Probe die beste Kombination von haftender Oxidschicht und Lastaufnahmevermögen hatte.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Verbessern des tribologischen Verhaltens eines Gegenstandes aus Titan oder Titanlegierung, umfassend Gasphasenoxidation des Gegenstandes bei einer Temperatur im Bereich von 580° bis 620°C für 50 bis 100 Stunden, wobei Temperatur und Dauer derart ausgewählt werden, dass eine haftende Oberflächenverbindungsschicht erzeugt wird, die mindestens 50 Gewichtsprozent Oxide des Titans mit Rutil-Strutkur enthält und eine Dicke von 0,2 bis 2 Mikrometer auf einer mischkristallverfestigten Diffusionszone hat, worin das diffundierende Element Sauerstoff ist und die Diffusionszone eine Tiefe von 5 bis 50 Mikrometer hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Gasphasenoxidationsbehandlung für 60 bis 100 Stunden ausgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem die Gasphasenoxidationsbehandlung für 75 bis 100 Stunden bei etwa 600°C ausgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Gasphasenoxidationsbehandlung für 75 Stunden bei etwa 600°C ausgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welchem die Atmosphäre der Gasphasenoxidation einen Sauerstoff-Partialdruck von 0,1 bis 1 hat.

6. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welchem die Gasatmosphäre Luft ist.

7. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welchem die Oberflächenverbindungsschicht eine Dicke von 0,5 bis 2 Mikrometer hat.

8. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welchem der Gegenstand aus einem Material erzeugt ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus handelsreinen Qualitäten von Titan, α-Titanlegierungen, α+β-Titanlegierungen und β-Titanlegierungen.

9. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, ferner einschließend den Schritt des Kugelstrahlens des resultierenden behandelten Gegenstandes.

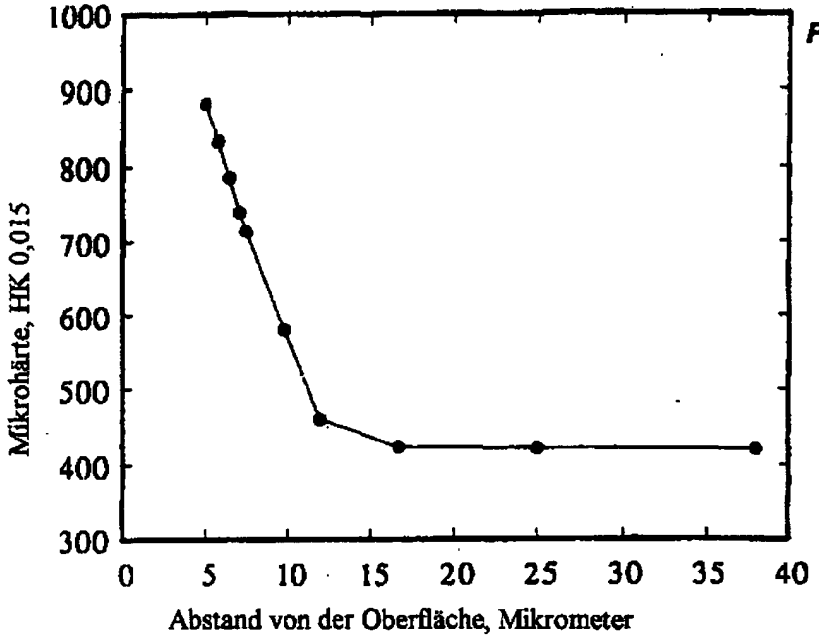

1000
900
800
700
600
500
400
300
Mikrohärte, HK 0,015
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Abstand von der Oberfläche, Mikrometer

Fig. 1

Fig.2

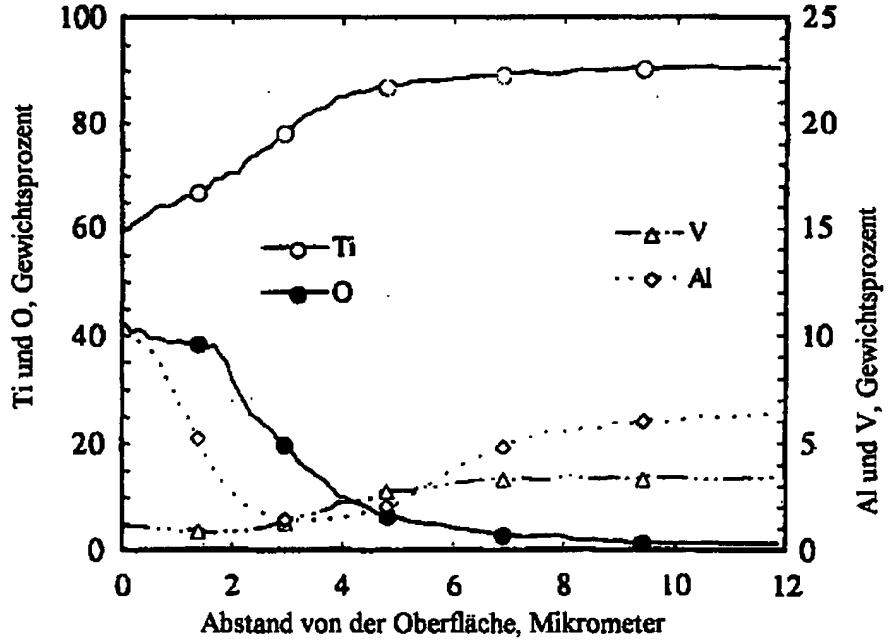

100
80
60
40
20
0
Ti und O, Gewichtsprozent
25
20
15
10
5
0
Al und V, Gewichtsprozent
Ti
O
V
Al
0
2
4
6
8
10
12
Abstand von der Oberfläche, Mikrometer

Fig.3

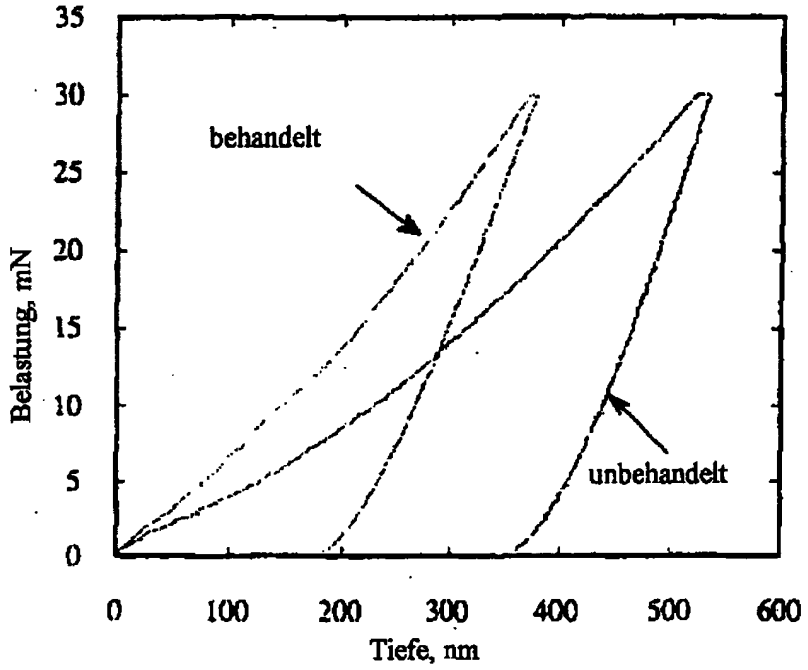
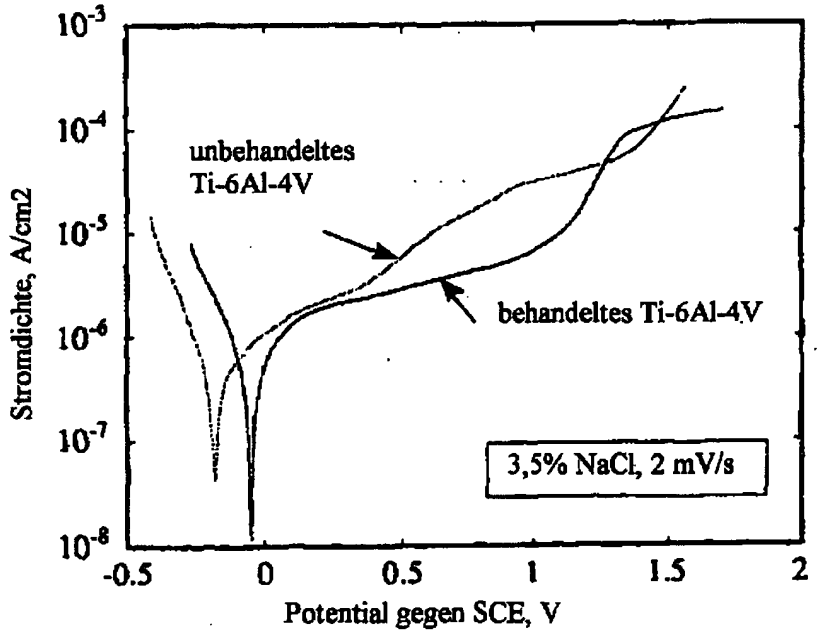

35
30
25
20
15
10
5
0
Belastung, mN
behandelt
unbehandelt
0
100
200
300
400
500
600
Tiefe, nm

Fig. 4


10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
Stromdichte, A/cm2
unbehandeltes
Ti-6Al-4V
behandeltes Ti-6Al-4V
3,5% NaCl, 2 mV/s
-0.5
0
0.5
1
1.5
2
Potential gegen SCE, V

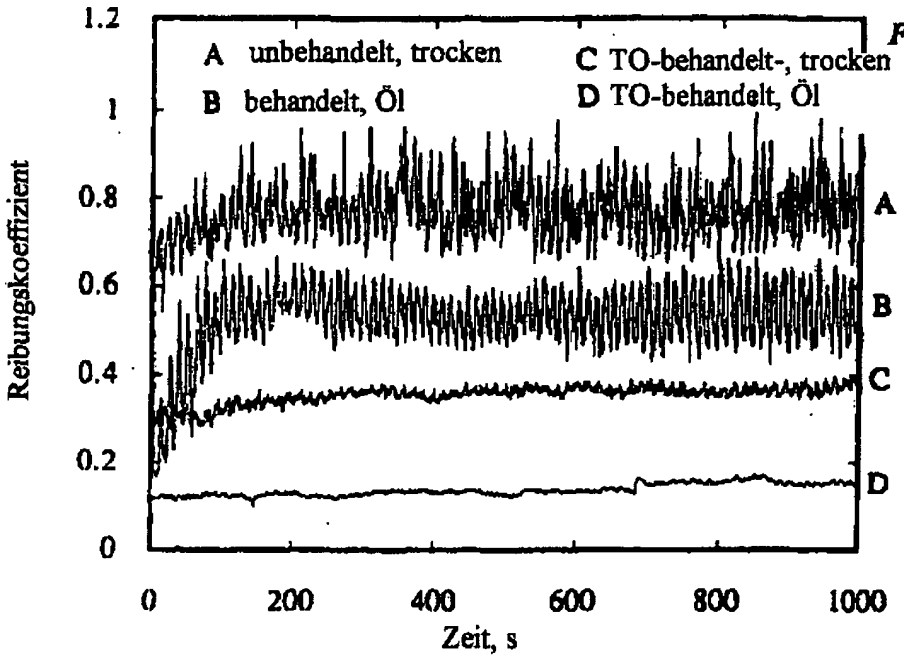

A unbehandelt, trocken
B behandelt, Öl
C TO-behandelt-, trocken
D TO-behandelt, Öl
Reibungskoeffizient
Zeit, s
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
200
400
600
800
1000
A
B
C
D

Fig. 5

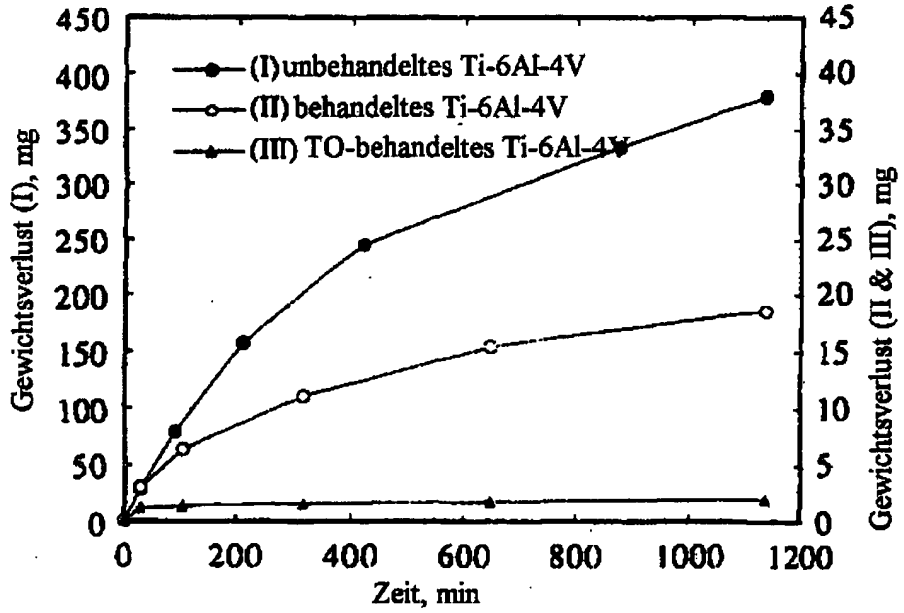

(I) unbehandeltes Ti-6Al-4V
(II) behandeltes Ti-6Al-4V
(III) TO-behandeltes Ti-6Al-4V
Gewichtsverlust (I), mg
Gewichtsverlust (II & III), mg
Zeit, min
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
200
400
600
800
1000
1200

Fig. 6

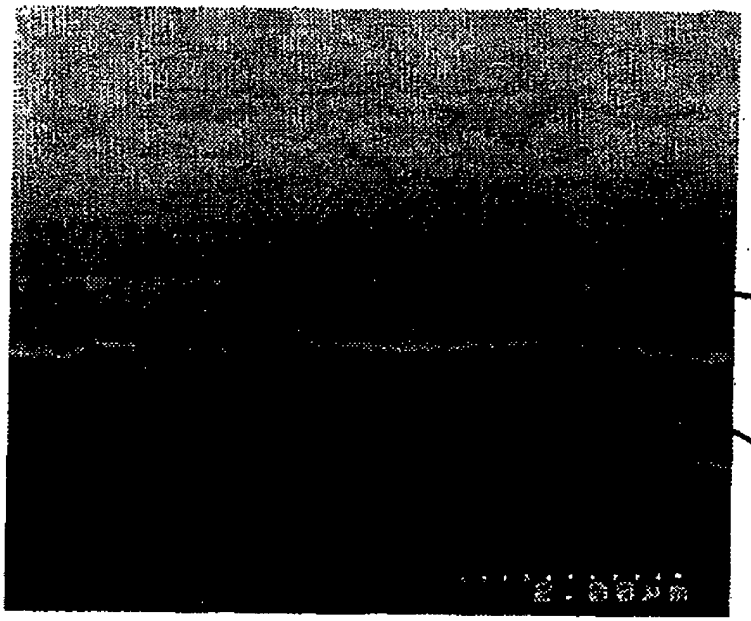


Fig. 7

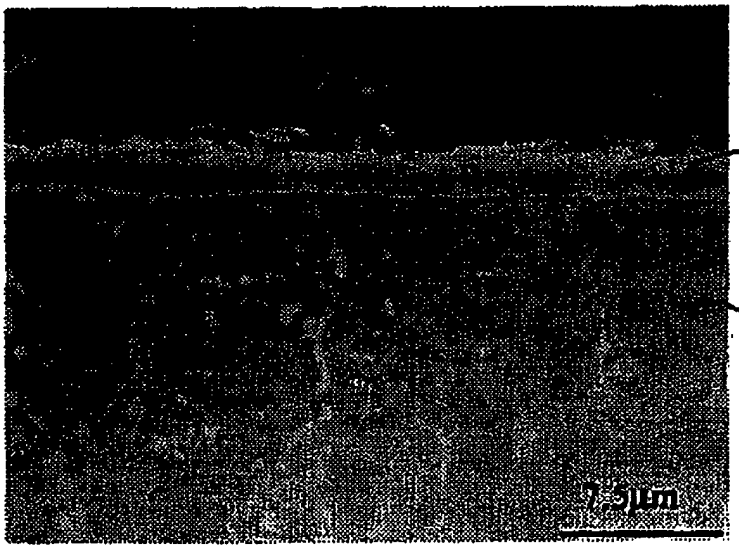


Fig. 8

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ❑ BLACK BORDERS
- ❑ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ❑ FADED TEXT OR DRAWING
- ❑ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ❑ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ❑ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ❑ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ❑ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ❑ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ❑ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.